

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 357 284 A1**

(12)

**EUROPEAN PATENT APPLICATION**

published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:  
29.10.2003 Bulletin 2003/44

(51) Int Cl.7: **F02M 61/16, F16J 15/10,  
F02F 11/00**

(21) Application number: **01970223.2**

(86) International application number:  
**PCT/JP01/08380**

(22) Date of filing: **26.09.2001**

(87) International publication number:  
**WO 02/052148 (04.07.2002 Gazette 2002/27)**

(84) Designated Contracting States:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Designated Extension States:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priority: **26.12.2000 JP 2000395924**  
**31.05.2001 JP 2001165339**

(71) Applicants:

- Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha  
Aichi-ken 471-8572 (JP)
- Nok Corporation  
Tokyo 105-8585 (JP)

(72) Inventors:

- TSUCHIYA, Tomihisa,  
c/o TOYOTA JIDOSHA K.K.  
Toyota-shi, Aichi 471-8572 (JP)

- OHASHI, Kyosuke, c/o TOYOTA JIDOSHA K. K.  
Toyota-shi, Aichi 471-8572 (JP)
- OHKUBO, Kenji, c/o TOYOTA JIDOSHA K. K.  
Toyota-shi, Aichi 471-8572 (JP)
- KAWABATA, Masahiro,  
c/o NOK CORPORATION  
Nihonmatsu-shi, Fukushima 964-0811 (JP)
- NAKAYAMA, Junichi, c/o NOK CORPORATION  
Fujisawa-shi, Kanagawa 251-0042 (JP)
- ABIKO, Tadashi, c/o NOK CORPORATION  
Nihonmatsu-shi, Fukushima 964-0811 (JP)

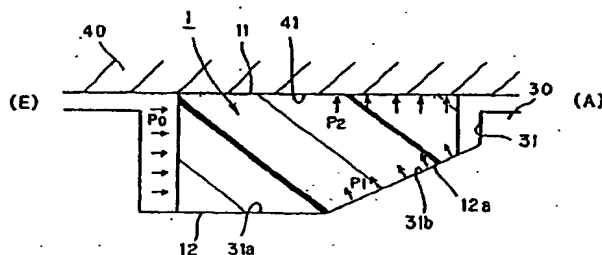
(74) Representative:

Leson, Thomas Johannes Alois, Dipl.-Ing.  
Patentanwälte  
Tiedtke-Bühling-Kinne & Partner,  
Bavariaring 4  
80336 München (DE)

(54) **COMBUSTION GAS SEAL FOR INJECTOR AND SEALING STRUCTURE WITH THE COMBUSTION GAS SEAL**

(57) The invention relates to a combustion gas seal for injectors and to a seal structure disposed therewith, for preventing leakage of combustion gas in a state in which an injector is mounted to an engine head. And, the number of parts is reduced, vibration and noise are reduced, and sealing performance is improved. A tapered surface, in which a clearance between the ta-

pered surface and an inner peripheral surface of a mounting hole of the engine head narrows from an engine bore side towards an atmospheric side, is disposed at a groove bottom of an attachment groove of the injector, and an abutment portion that abuts against the tapered surface is disposed at the combustion gas seal for injectors.

**FIG. 2**

## Description

### Technical Field

[0001] The present invention relates to a combustion gas seal for injectors and to a seal structure disposed therewith, for preventing leakage of combustion gas in a state, in which an injector is mounted to an engine head.

### Background Art

[0002] Conventionally, there have been combustion gas seals for injectors of the type shown, for example, in Figs. 13 and 14.

[0003] Fig. 13 is a schematic structural diagram showing a state, in which an injector is mounted to an engine head. Fig. 14 is a schematic diagram for describing a seal structure of a combustion gas seal for injectors according to conventional art.

[0004] Here, in the case where an injector 50 is mounted to an engine head 60, it is necessary to prevent leakage of combustion gas from a neighborhood of the mounted portion of the injector 50.

[0005] Thus, washer-shaped seals 100 and 200 are conventionally provided in two locations on the mount of the injector 50 as shown in Fig. 13 to prevent leakage of combustion gas.

[0006] These seals 100 and 200 are formed from a metal such as copper. As shown in Fig. 14, these seals 100 and 200 carry out sealing by a clamping force Q due to a clamping force obtained when the injector 50 is mounted to the engine head 60.

[0007] Here, as shown, for example, in Fig. 13, the clamping force is obtained by a clamp 70 pushing the injector 50 due to the clamp 70 being clamped to the engine head 60 by a screw 71.

[0008] However, in the case of the configuration of the above-described conventional art, the number of parts increases because, in order to carry out the sealing, parts such as sleeves made of ductile metals (copper, brass, etc.) are necessary in addition to the metal washer-shaped seals 100 and 200.

[0009] Also, as mentioned above, because the metal washer-shaped seals 100 and 200 are made to seal using a clamping force, the clamp 70, the sleeve, and the seals 100 and 200 contact each other as like metal members. Therefore, vibration is promoted by vibration resulting from the engine and the like, which leads to noise because large sounds are generated by the portions of metal contact.

[0010] Moreover, load based on vibrations and heat causes reduction in the clamping force whereby sealing performance is degraded with time.

[0011] It is an object of the present invention to provide a combustion gas seal for injectors and a seal structure disposed therewith, in which the number of parts is reduced, vibration and noise are reduced, and sealing

performance is improved.

### Disclosure of the Invention

5 [0012] In order to achieve the above-described object, a seal structure of the invention comprises: amounting hole that mounts an injector and is disposed in an engine head; an annular attachment groove disposed in the injector; and a resin-made combustion gas  
10 seal for injectors that is attached to the attachment groove and seals an annular space between the mounting hole and the injector, wherein an inclined surface, in which an clearance between the inclined surface and an inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards a opposite-pressurized side, is disposed at a groove bottom of the attachment groove.

15 [0013] Thus, sealing is accomplished with the resin-made combustion gas seal for injectors, a clamp or the like is not necessary, vibration is absorbed, and noise is not generated. Also, due to the inclined surface disposed at the attachment groove, surface pressure is generated at the mounting hole side when the combustion gas seal for injectors is pressurized from the pressurized side.

20 [0014] The inclined surface may be a tapered surface whose diameter expands towards the opposite-pressurized side.

25 [0015] Also, the inclined surface is preferably configured by plural tapered surfaces having respectively different angles of inclination, and the angle of inclination of each tapered surface is set so that a degree of diameter expansion of the tapered surfaces becomes successively larger towards the opposite-pressurized side.

30 [0016] Thus, surface pressure is secured by the tapered surface whose degree of diameter expansion is small at the pressurized side, and sliding advancement of combustion gas seal for injectors can be reduced by the tapered surface whose degree of diameter expansion is large at the opposite-pressurized side.

35 [0017] Moreover, the inclined surface may be a curved surface in which a degree of diameter expansion becomes larger towards the opposite-pressurized side.

40 [0018] Thus, sliding advancement of the combustion gas seal for injectors can be reduced.

45 [0019] The attachment groove may be configured by a two-stepped groove that includes a first groove portion, which has a deep groove bottom, and a second groove portion, which has a shallower groove bottom than that of the first groove portion, with the inclined surface being disposed between the first groove portion and the second groove portion, and the combustion gas seal for injectors may be attached, in an initial state, at a portion at which the first groove portion and the inclined surface are disposed.

50 [0020] Thus, because the combustion gas seal for injectors can slid along the second groove portion, no positional regulation is carried out and generation of surface pressure resulting from the inclined surface can be

maintained, even in a case where the combustion gas seal for injectors has exceeded the inclined surface due to being pressurized.

[0021] A cross-sectional shape of the combustion gas seal for injectors may be rectangular.

[0022] An inclined surface, in which the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards the opposite-pressurized side along the inclined surface disposed at the groove bottom of the attachment groove, is preferably disposed at a seal surface side, against the groove bottom of the attachment groove, of the combustion gas seal for injectors.

[0023] In a resin-made combustion gas seal for injectors of the invention that is attached at an attachment groove disposed in an injector mounted in a mounting hole of an engine head and seals an annular space between the mounting hole and the injector, the combustion gas seal for injectors includes a first seal surface that is in tight contact with an inner peripheral surface of the mounting hole, and a second seal surface that is in tight contact with a groove bottom of the attachment groove, wherein an abutment portion that abuts against an inclined surface, in which a clearance between the inclined surface and an inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards a opposite-pressurized side, that is disposed at a groove bottom of the attachment groove is disposed at the second seal surface.

[0024] An inclined surface, in the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards the opposite-pressurized side along the inclined surface disposed at the groove bottom of the attachment groove, is preferably disposed at the abutment portion.

#### Brief Description of the Drawings

#### [0025]

Fig. 1 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to a first embodiment of the invention;

Fig. 2 is a schematic cross-sectional diagram showing the seal structure according to the first embodiment of the invention;

Fig. 3 is a schematic cross-sectional diagram showing a mating structure for mounting a combustion gas seal for injectors according to the first embodiment of the invention;

Fig. 4 is a cross section of the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention;

Fig. 5 is a schematic structural view of a testing device for evaluating the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention;

Figs. 6 are explanatory diagrams of samples used in the evaluation testing;

Fig. 7 is a graph showing results of the evaluation testing;

Figs. 8 are diagrams for describing a malfunction of a comparative example;

Fig. 9 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to a second embodiment of the invention;

Fig. 10 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to a third embodiment of the invention;

Fig. 11 is a schematic cross-sectional diagram showing the seal structure according to the first embodiment of the invention;

Fig. 12 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to a fourth embodiment of the invention;

Fig. 13 is a schematic structural diagram showing a state, in which an injector is mounted to an engine head; and

Fig. 14 is a schematic diagram for describing a seal structure of a combustion gas seal for injectors according to conventional art.

#### Best Mode for Carrying Out the Invention

[0026] Preferable embodiments of the invention will be exemplarily described in detail below with reference to the drawings. Unless otherwise specified, dimensions, materials, shapes, and relative dispositions of structural members described in the embodiments are not intended to limit the scope of the invention only thereto.

#### (First Embodiment)

[0027] A combustion gas seal for injectors and a seal structure disposed therewith according to a first embodiment of the invention will be described with reference to Figs. 1 to 8.

[0028] Figs. 1 and 2 are schematic cross-sectional diagrams showing the seal structure according to the first embodiment of the invention, with Fig. 2 showing an enlarged view of a portion of Fig. 1. And, Fig. 3 is a schematic cross-sectional diagram showing a mating structure (structure of engine head and injector) for mounting the combustion gas seal for injectors according to the first embodiment of the invention. Fig. 4 is a cross section of the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention.

[0029] Fig. 5 is a schematic structural view of a testing device for evaluating the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention. Figs. 6 are explanatory diagrams of samples used in the evaluation testing. Fig. 7 is a graph showing results of the evaluation testing. Figs. 8 are diagrams for describing a malfunction of a comparative example.

[0030] A combustion gas seal for injectors 1 according to the present embodiment is for preventing com-

bustion gas from leaking from a periphery of a mounting hole when an injector 30 is mounted in a mounting hole disposed in an engine head 40.

[0031] As shown in Fig. 1, the combustion gas seal for injectors 1 seals an annular space between (an outer periphery of) the injector 30 and an inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40. The combustion gas seal for injectors 1 is also used by being attached to an annular attachment groove 31 disposed in (an outer periphery of) an edge portion of the injector 30.

[0032] Here, the combustion gas seal for injectors 1 according to the present embodiment is formed by a resin material having high heat resistance. More specifically, pure PTFE or a resin composition comprising PTFE and a filler, or a resin material such as an elastomer having flexibility, can be used.

[0033] Also, the combustion gas seal for injectors 1 has a ring shape in which an outer diameter thereof is larger than an inner diameter of the mounting hole of the engine head 40 and an inner diameter thereof is smaller than an outer diameter of a groove bottom 31a of the attachment groove 31.

[0034] Therefore, the combustion gas seal for injectors 1 is ordinarily attached in a compressed state irrespective of the presence or absence of pressure caused by combustion gas. Additionally, the outer diameter side and the inner diameter side of the combustion gas seal for injectors 1 are in tight contact with the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 and the groove bottom 31a of the attachment groove 31 of the injector 30, respectively, and exhibit sealing performance.

[0035] That is, the combustion gas seal for injectors 1 is disposed with a first seal surface 11, which is in tight contact with the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40, and a second seal surface 12, which is in tight contact with the groove bottom 31a.

[0036] As described above, because the combustion gas seal for injectors 1 according to the present embodiment is a resin material, it absorbs vibration even if vibration or the like is transmitted thereto, does not emit noise, and exhibits a sound-insulating effect.

[0037] Incidentally, by using a combustion gas seal for injectors formed by a resin material as described above, the number of parts is reduced because a clamp or the like becomes unnecessary, assemblability becomes better, and costs can be reduced. Also, noise can be reduced because metal contact can be eliminated.

[0038] However, it was understood that, in a case where the cross-sectional shape of the attachment groove is rectangular, sealing performance is reduced with time due to creep deformation and the influence of heat.

[0039] This point will be described with reference to Figs. 8.

[0040] As is illustrated, a combustion gas seal for in-

jectors 300 has a cross-sectional shape that is rectangular. The combustion gas seal for injectors 300 is used by being attached to an attachment groove 501, which is disposed in an injector 500 and has a cross-sectional shape that is rectangular. The combustion gas seal for injectors 300 has a configuration that seals an annular space between the injector 500 and a mounting hole disposed in an engine head 600.

[0041] In this case, the combustion gas seal for injectors 300 exhibits stable sealing performance (the state shown in Fig. 8(a)) in an initial state because a mashed portion remains.

[0042] However, creep deformation is generated with time by a difference in thermal expansion between the engine head 600 and the combustion gas seal for injectors 300 due to the combustion gas seal for injectors 300 being used for a long period of time in a hot environment, whereby the mashed portion becomes zero (the state shown in Fig. 8(b)).

[0043] In this manner, when the environmental temperature becomes low (e.g., -40°C) in a state in which the mashed portion has become zero, a space is generated by the contraction of the combustion gas seal for injectors 300, and gas leaks (the state shown in Fig. 8(c)).

[0044] From the above, it was understood that, when the cross-sectional shape of the attachment groove is rectangular, it is difficult to maintain stable sealing performance over a long period of time.

[0045] Thus, in the present embodiment, a tapered surface 31b that serves as an inclined surface in which an clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 narrows from an engine bore side (E), which serves as a pressurized side, towards an atmospheric side (A), which serves as an opposite-pressurized side, is disposed at the groove bottom 31a of the attachment groove 31 of the injector 30.

[0046] Additionally, an abutment portion 12a, which abuts against the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a of the attachment groove 31, is disposed at the combustion gas seal for injectors 1.

[0047] Here, the cross-sectional shape of the combustion gas seal for injectors 1 may be rectangular. Also, the abutment portion 12a may have a tapered shape, along the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a of the attachment groove 31, in which the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 similarly narrows towards the atmospheric side (A).

[0048] Thus, as shown in Fig. 2, when the combustion gas seal for injectors 1 receives pressure PO from the engine bore side (E), the abutment portion 12a receives a reaction force P1 from the tapered surface 31b. Thus, a surface force P2 with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the first seal surface 11 is generated by the component force thereof.

[0049] Also, even if creep deformation occurs with time, the abutment portion 12a of the combustion gas seal for injectors 1 slides along the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a due to the pressure PO being applied from the engine bore side (E). Therefore, the first seal surface 11 is always in tight contact with the inner peripheral surface 41 of the mounting hole in a state in which sufficient surface pressure is held.

[0050] In this manner, in the present embodiment, sealing performance is improved and stable sealing performance is exhibited over a long period of time.

[0051] Next, the shapes and dimensions of each configuration will be described with particular reference to Figs. 3 and 4.

[0052] First, the cross-sectional shape of the attachment groove 31 disposed in the injector 30 will be described with reference to Fig. 3.

[0053] As is illustrated, a taper angle  $\alpha$  (in the cross-sectional shape, the angle of inclination toward the inner peripheral surface 41 from a surface parallel to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40) of the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a is 0 to 90°, preferably 5 to 60°, and more preferably 5 to 45°.

[0054] A height a of the side surface at the side at which the taper is disposed is 0 mm or more, and preferably 0.05 mm to 0.5 mm.

[0055] A length b of the portion disposed with the taper is, with respect to a length c of the overall groove bottom (b+c), 90% or less, and more preferably 20 to 50%.

[0056] Next, the cross-sectional shape of the combustion gas seal for injectors 1 will be described with reference to Fig. 4.

[0057] As is illustrated, a taper angle  $\beta$  in a case where the abutment portion 12a disposed at the combustion gas seal for injectors 1 has a tapered shape is set so that it is equal to or less than the taper angle  $\alpha$  of the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a (i.e., so that  $\beta \leq \alpha$ ). It should be noted that it is preferable that  $\beta = 0^\circ$ , i.e., to make the cross section rectangular without disposing a taper.

[0058] A length d of the portion disposed with the taper is set so that it is equal to or less than the length b of the portion disposed with the taper in the tapered surface 31b disposed at the groove bottom 31a (i.e., so that  $d \leq b$ ). However, as described above, it is preferable that  $d = 0$  mm, i.e., to make the cross section rectangular without disposing a taper.

[0059] By setting, in this manner, the dimensions and the cross-sectional shapes of the combustion gas seal for injectors 1 and the attachment groove 31 disposed in the injector 30, sealing performance is, as mentioned above, improved, and it becomes possible to exhibit stable sealing performance over a long period of time.

[0060] Next, the filling coefficient of the combustion gas seal for injectors 1 will be described. In the combustion gas seal for injectors 1 according to the embodi-

ments of the invention, the filling coefficient with respect to the attachment portion is set to be 100% or less.

[0061] That is, as shown in Fig. 3, when the cross-sectional area of the cross section of the annular space portion formed by the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 and the attachment groove 31 disposed in the injector 30 is A1 and, as shown in Fig. 4, the cross-sectional area of the combustion gas seal for injectors 1 (cross-sectional area in a state in which the combustion gas seal for injectors 1 is not compressed, and so on, before attachment) is A2, they are set so that  $A2/A1 \leq 1$ .

[0062] Next, results when evaluation was conducted in relation to the combustion gas seal for injectors according to the present embodiment will be described with reference to Figs. 5 to 7.

[0063] With regard to evaluation testing, as shown in Fig. 5, a jig 202 was disposed in a constant temperature bath 201. And, N<sub>2</sub> gas was sent from a nitrogen cylinder 203 to the seal portion of the combustion gas seal for injectors disposed in the jig. And, N<sub>2</sub> gas that leaked accumulated in a container 205 disposed in a water tank 204, and the leakage amount was measured by measuring the accumulated amount.

[0064] The jig 202 was configured by a supply shaft 301 corresponding to the injector, a supply housing 302 corresponding to the engine head, and an O-ring 202a that prevented leakage from the space therebetween.

[0065] And, the combustion gas seal for injectors was attached to the attachment groove disposed in the supply shaft 301, and the annular space between the supply shaft 301 and the supply housing 302 was sealed. The N<sub>2</sub> gas was sent to the seal portion.

[0066] More specifically, first, after the combustion gas seal for injectors was attached, the combustion gas seal for injectors was left in an environment of 150°C for 50 hours with no pressure. Thus, the leakage amount was measured at -40°C by pressurizing the N<sub>2</sub> gas after creep deformation had been accelerated.

[0067] Here, in order to conduct evaluation in regard to the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention, the evaluation was conducted using, as shown in Fig. 6(a), a supply shaft 301a in which the attachment groove including the tapered surface was formed, and using, as shown in Fig. 6(d), an combustion gas seal for injectors 1b having a cross-sectional rectangular shape that was not disposed with a tapered surface.

[0068] The dimensions of each part were as illustrated.

[0069] Similarly, in order to conduct evaluation in regard to the combustion gas seal for injectors according to the embodiments of the invention, the evaluation was conducted using, as shown in Fig. 6(a), the supply shaft 301a in which the attachment groove including the tapered surface was formed, and using, as shown in Fig. 6(b), an combustion gas seal for injectors 1a including a tapered surface. The dimensions of each part were as

illustrated.

[0070] Moreover, for comparison, the evaluation was conducted using, as shown in Fig. 6(c), a supply shaft 301b in which the cross-sectionally rectangular attachment groove was not disposed with a tapered surface, and using, as shown in Fig. 6(d), the cross-sectionally rectangular combustion gas seal for injectors 1b that was not disposed with a tapered surface. The dimensions of each part were as illustrated.

[0071] It should be noted that, in regard to any of these, aluminium (AL) was used for the material of the supply housing 302, stainless steel (SUS) was used for the material of the supply shaft 301, and filler-including PTFE (polytetrafluoroethylene) was used for the material of the combustion gas seal for injectors.

[0072] As a result of the evaluation testing, the relation between the pressure of the supplied  $N_2$  gas and the gas leakage amount was as shown in the graph of Fig. 7.

[0073] As is clear from the drawing, it will be understood that the combustion gas seal for injectors in which the tapered surface was disposed at the attachment groove, as in the embodiments of the present invention, had excellent sealing performance with little gas leakage in comparison with the case in which the tapered surface was not disposed.

[0074] It will also be understood that the combustion gas seal for injectors whose cross-section was rectangular and in which the taper was not disposed was more excellent.

#### (Second Embodiment)

[0075] A second embodiment is shown in Fig. 9. In the first embodiment, a case was described in which the inclined surface disposed at the bottom of the attachment groove was configured by one tapered surface. However, in the present embodiment, a case is described in which the inclined surface is configured by plural tapered surfaces.

[0076] Because the other structures and action in the present embodiment are the same as those of the first embodiment, the same reference numerals are given to the same structural portions and explanation thereof will be omitted.

[0077] Fig. 9 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to the second embodiment of the invention.

[0078] As is illustrated, the present embodiment has a configuration in which a first tapered surface 33b and a second tapered surface 33c that serve as inclined surfaces in which the clearance between the inclined surfaces and the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 narrows from the engine bore side, which serves as a pressurized side, towards the atmospheric side, which serves as an opposite-pressurized side, are adjacently disposed at a groove bottom 33a of an annular attachment groove 33 disposed in (the

outer periphery of) the edge portion of the injector 30.

[0079] And, the angles of inclination of the first tapered surface 33b and the second tapered surface 33c are set so that the degree of diameter expansion, in which the diameter expands towards the opposite-pressurized side, becomes greater in the second tapered surface 33c at the opposite-pressurized side.

[0080] That is, in Fig. 9, the angles of inclination with respect to the ordinary groove bottom portion satisfy the relation that an angle  $\gamma$  of the first tapered surface 33b is less than an angle  $\delta$  of the second tapered surface 33c.

[0081] According to the above configuration, similar to the case of the first embodiment, the combustion gas seal for injectors 1 slides toward the opposite-pressurized side due to pressure being applied thereto from the engine bore side as creep deformation proceeds with time. And, in this case, surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole is generated by a reaction force received from the first tapered surface 33b, and it becomes possible to maintain sealing performance.

[0082] Additionally, in the case of the present embodiment, the first tapered surface 33b and the second tapered surface 33c, which have respectively different angles of inclination, are disposed, and the degree of diameter expansion is greater in the second tapered surface 33c. Therefore, it is clear that, in a case in which pressure P is received from the engine bore side, the relation between a sliding amount X1, when the end portion of the combustion gas seal for injectors 1 slides along the first tapered surface 33b, and a sliding amount X2, when the end portion of the combustion gas seal for injectors 1 slides along the second tapered surface 33c, is one in which X1 is greater than X2.

[0083] Thus, the combustion gas seal for injectors 1 slides toward the opposite-pressurized side with time, but the sliding amount is reduced when the end portion thereof reaches the second tapered surface 33c. Thus, in comparison with the case of the first embodiment, it becomes possible to extend the period of time in which it is possible for the combustion gas seal for injectors 1 to slide.

[0084] Therefore, because surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole can be maintained during the period in which it is possible for the combustion gas seal for injectors 1 to slide, stable sealing performance can be maintained. Thus, the combustion gas seal for injectors 1 has excellent longevity in comparison with the case of the first embodiment.

[0085] Here, the smaller the groove depth, the greater the surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole becomes, and the greater the sliding amount of the combustion gas seal for injectors 1 becomes. Conversely, the larger the groove depth, the smaller the surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole be-

comes, and the smaller the sliding amount of the combustion gas seal for injectors 1 becomes.

[0086] Therefore, although it is preferable for the sliding amount to be small and for the surface pressure to be large, it is difficult to balance both with only the groove depth. Thus, in the present embodiment, the combustion gas seal for injectors 1 can maintain surface pressure with the first tapered surface 33b and can reduce the sliding amount by reaching the second tapered surface 33c.

[0087] It should be noted that, although description has been given in the explanation up until now of a case where the inclined surfaces are configured by two types of tapered surfaces, the embodiment is of course not limited to two types, and the inclined surfaces can be further configured by plural tapered surfaces. In this case, it goes without saying that the angle of inclination of each tapered surface should be set so that the degree of diameter expansion of the tapered surfaces becomes successively larger towards the opposite-pressurized side.

#### (Third Embodiment)

[0088] A third embodiment is shown in Fig. 10. Although a case was described in the first embodiment in which the inclined surface disposed at the bottom of the attachment groove was configured by a tapered surface, a case where the inclined surface is configured by a gently curved surface is described in the present embodiment.

[0089] Because the other structures and action in the present embodiment are the same as those of the first embodiment, the same reference numerals are given to the same structural portions and explanation thereof will be omitted.

[0090] Fig. 10 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to the third embodiment of the invention.

[0091] As is illustrated, the present embodiment has a configuration in which a gently curved surface 34b that serves as an inclined surface in which the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface 41 of the mounting hole of the engine head 40 narrows from the engine bore side, which serves as a pressurized side, towards the atmospheric side, which serves as an opposite-pressurized side, is disposed at a groove bottom 34a of an annular attachment groove 34 disposed in (the outer periphery of) the edge portion of the injector 30.

[0092] This can be said to be a configuration in which, in the configuration disposed with plural tapered surface as in the second embodiment, a limitless number of tapered surfaces are continuously disposed.

[0093] By configuring the invention in this manner, the sliding amount as the combustion gas seal for injectors 1 slides towards the opposite-pressurized side with time is gradually reduced, and it becomes possible to obtain

the same effects as in the case of the second embodiment.

#### (Fourth Embodiment)

[0094] A fourth embodiment is shown in Fig. 12. In the present embodiment, the attachment groove is configured by a two-stepped groove.

[0095] Because the other structures and action in the present embodiment are the same as those of the first embodiment, the same reference numerals are given to the same structural portions and explanation thereof will be omitted.

[0096] Because the first embodiment, as shown in Fig. 11, has a configuration in which the tapered surface 31b is simply disposed at the opposite-pressurized side (atmospheric side (A)) of the groove bottom 31a of the attachment groove 31, a side wall surface 31c is present at the atmospheric side (A).

[0097] Therefore, depending on the conditions of the respective dimensions, shapes and pressure, and environmental conditions, sometimes the combustion gas seal for injectors 1 moves with time towards the atmospheric side (A) and, as shown in Fig. 11, the end surface thereof abuts against the side wall surface 31c.

[0098] Because the combustion gas seal for injectors 1 does not slide any further when the combustion gas seal for injectors 1 abuts against the side wall surface 31c, surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole is not generated and sealing performance drops.

[0099] Thus, the present embodiment has a configuration in which sliding regulation of the combustion gas seal for injectors 1 is eliminated.

[0100] Fig. 12 is a schematic cross-sectional diagram showing a seal structure according to the fourth embodiment of the invention.

[0101] As is illustrated, in the present embodiment, the annular attachment groove 32 disposed in (the outer periphery of) the edge portion of the injector 30 is configured by a two-stepped groove that includes a first groove portion 32a, which has a deep groove bottom, and a second groove portion 32b, which has a shallower groove portion than that of the first groove portion 32a. Also, a tapered surface 32c that serves as an inclined surface joins the first groove portion 32a and the second groove portion 32b.

[0102] In an initial state, similar to the first embodiment, the combustion gas seal for injectors 1 is attached at a position at which the first groove portion 32a and the tapered surface 32c are disposed.

[0103] According to the above configuration, even in a case where the combustion gas seal for injectors 1 slides toward the atmospheric side (A) due to creep deformation with time and the end at the atmospheric side exceeds the tapered surface 32c, the combustion gas seal for injectors 1 can further slide only by the amount disposed with the second groove portion 32b in compar-

ison with the case of the first embodiment, whereby surface pressure with respect to the inner peripheral surface 41 of the mounting hole can be maintained.

[0104] Therefore, a drop in surface pressure can be prevented, and it also becomes possible to improve seal life.

[0105] It should be noted that the inclined surface joining the clearance between the first groove portion 32a and the second groove portion 32b is not limited to the one tapered surface 32c shown in Fig. 12. The inclined surface may be configured by plural tapered surfaces, as in the second embodiment, or by a curved surface, as in the third embodiment.

#### Industrial Applicability

[0106] As described above, with the present invention, it becomes possible to reduce vibration and noise while reducing the number of parts, and to improve sealing performance.

#### Claims

##### 1. A seal structure comprising:

a mounting hole that mounts an injector and is disposed in an engine head;  
an annular attachment groove disposed in the injector; and  
a resin-made combustion gas seal for injectors that is attached to the attachment groove and seals an annular space between the mounting hole and the injector,

wherein an inclined surface, in which a clearance between the inclined surface and an inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards a opposite-pressurized side, is disposed at a groove bottom of the attachment groove.

##### 2. The seal structure of claim 1, wherein the inclined surface is a tapered surface whose diameter expands towards the opposite-pressurized side.

##### 3. The seal structure of claim 1, wherein the inclined surface is configured by plural tapered surfaces having respectively different angles of inclination, and

the angle of inclination of each tapered surface is set so that a degree of diameter expansion of the tapered surfaces becomes successively larger towards the opposite-pressurized side.

##### 4. The seal structure of claim 1, wherein the inclined surface is a curved surface in which a degree of diameter expansion becomes larger towards the opposite-pressurized side.

##### 5. The seal structure of any one of claims 1 to 4, wherein

the attachment groove is configured by a two-stepped groove that includes a first groove portion, which has a deep groove bottom, and a second groove portion, which has a shallower groove bottom than that of the first groove portion, with the inclined surface being disposed between the first groove portion and the second groove portion, and

the combustion gas seal for injectors is attached, in an initial state, at a portion at which the first groove portion and the inclined surface are disposed.

##### 6. The seal structure of any one of claims 1 to 5, wherein a cross-sectional shape of the combustion gas seal for injectors is rectangular.

##### 7. The seal structure of any one of claims 1 to 5, wherein an inclined surface, in which the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards the opposite-pressurized side along the inclined surface disposed at the groove bottom of the attachment groove, is disposed at a seal surface side, against the groove bottom of the attachment groove, of the combustion gas seal for injectors.

##### 8. A resin-made combustion gas seal for injectors that is attached at an attachment groove disposed in an injector mounted in a mounting hole of an engine head and seals an annular space between the mounting hole and the injector, the combustion gas seal for injectors including

a first seal surface that is in tight contact with an inner peripheral surface of the mounting hole, and

a second seal surface that is in tight contact with a groove bottom of the attachment groove,

wherein an abutment portion that abuts against an inclined surface, in which a clearance between the inclined surface and an inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards a opposite-pressurized side, that is disposed at a groove bottom of the attachment groove is disposed at the second seal surface.

##### 9. The combustion gas seal for injectors of claim 8, wherein an inclined surface, in the clearance between the inclined surface and the inner peripheral surface of the mounting hole narrows towards the opposite-pressurized side along the inclined surface disposed at the groove bottom of the attachment groove, is disposed at the abutment portion.



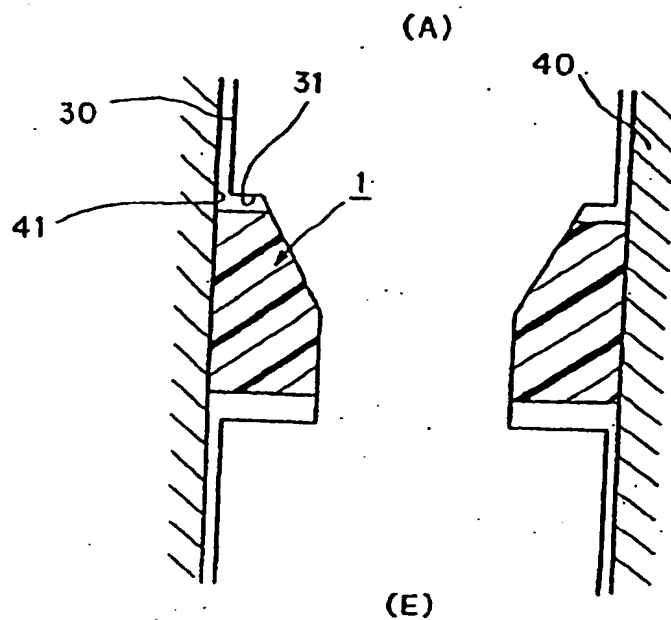


FIG. 1

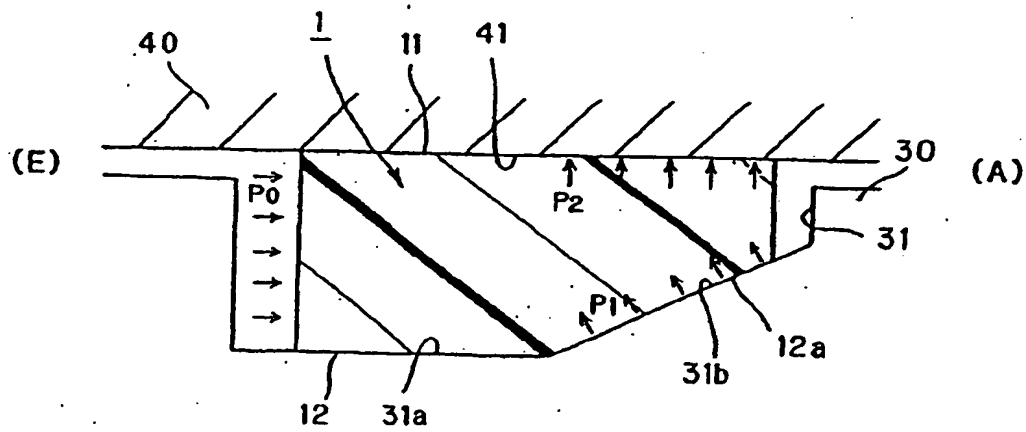


FIG. 2

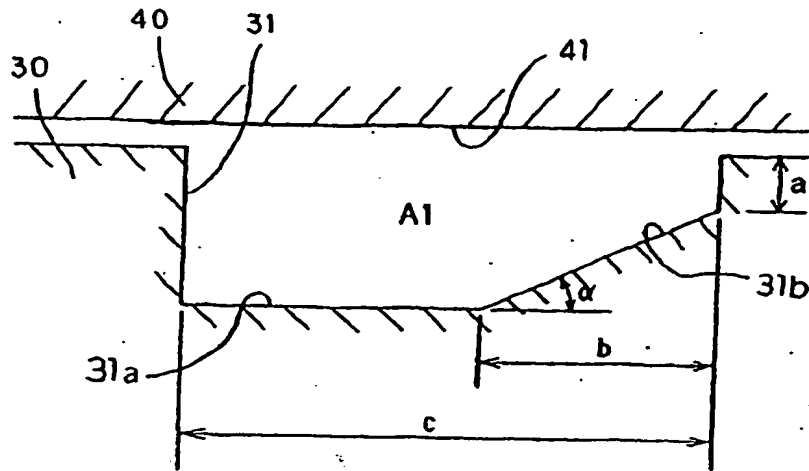


FIG. 3

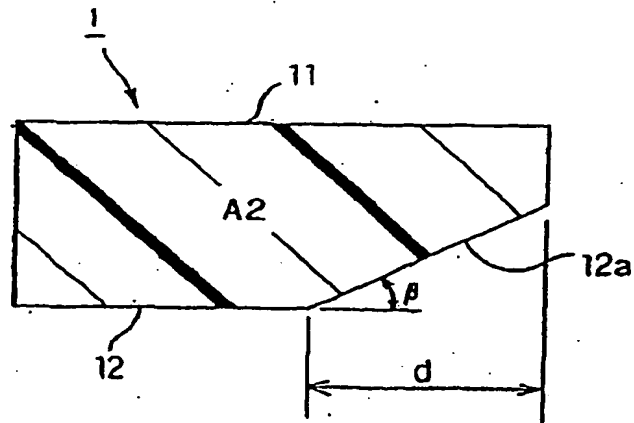


FIG. 4

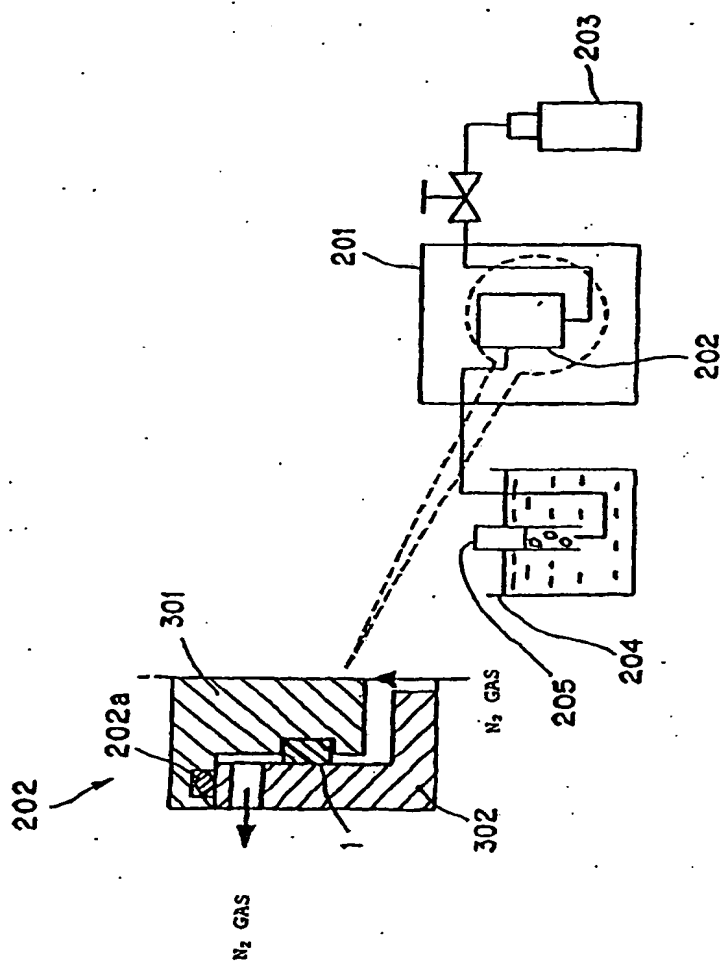


FIG.5

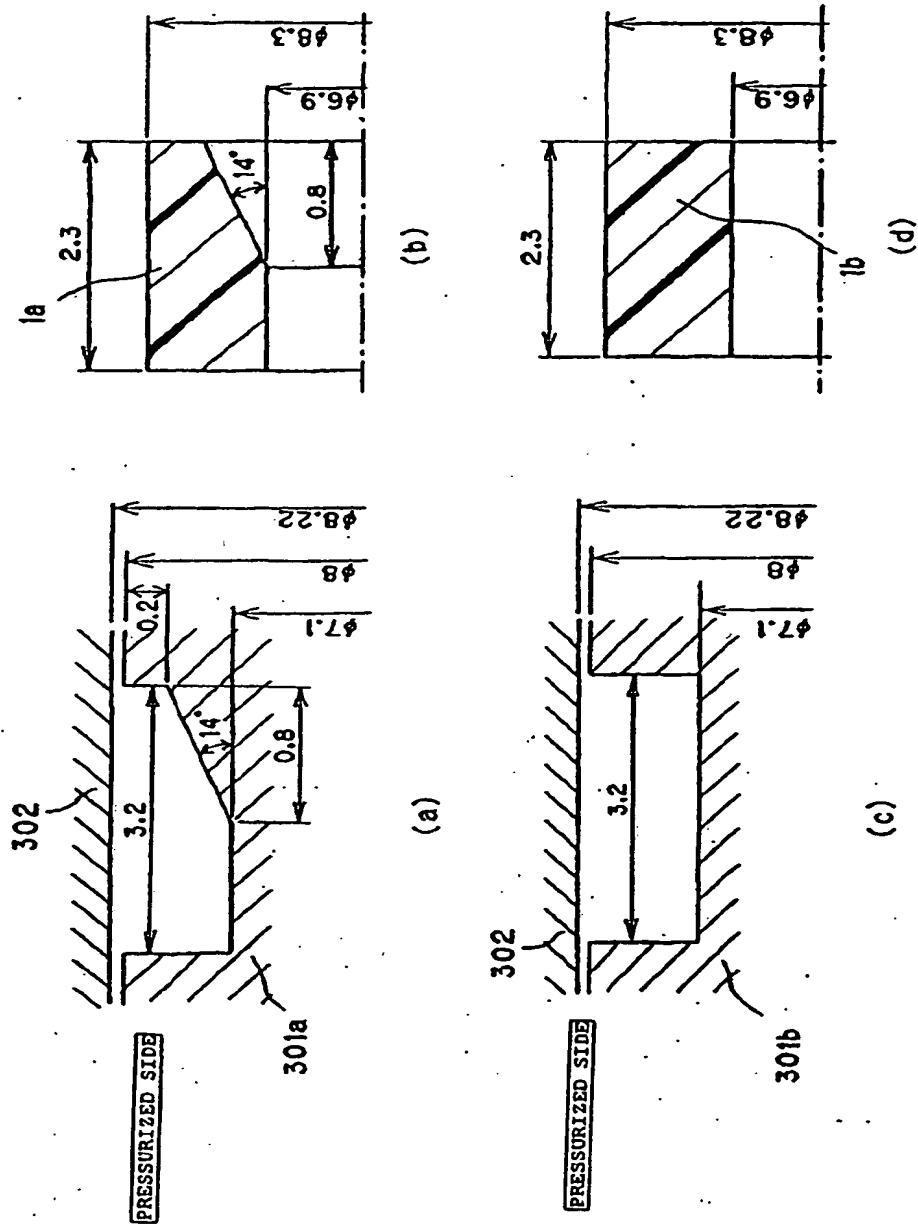


FIG.6

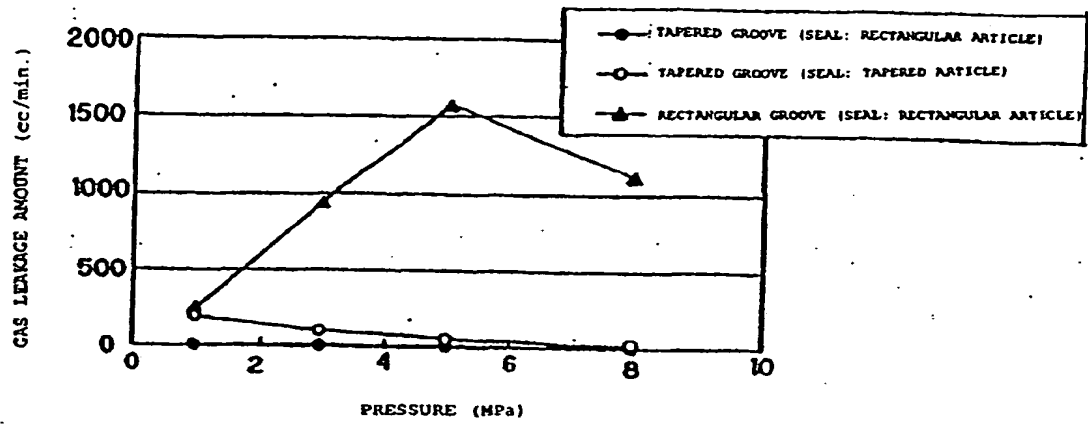


FIG. 7

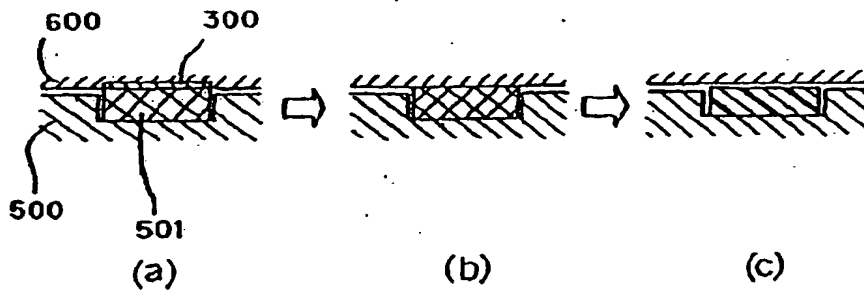


FIG. 8

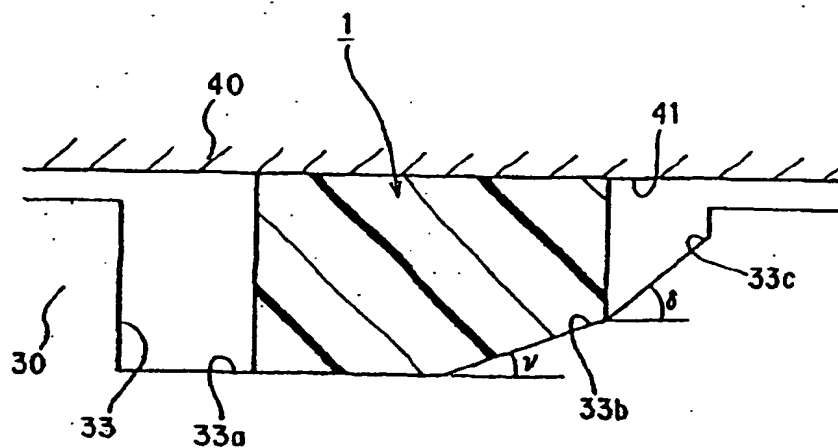


FIG. 9

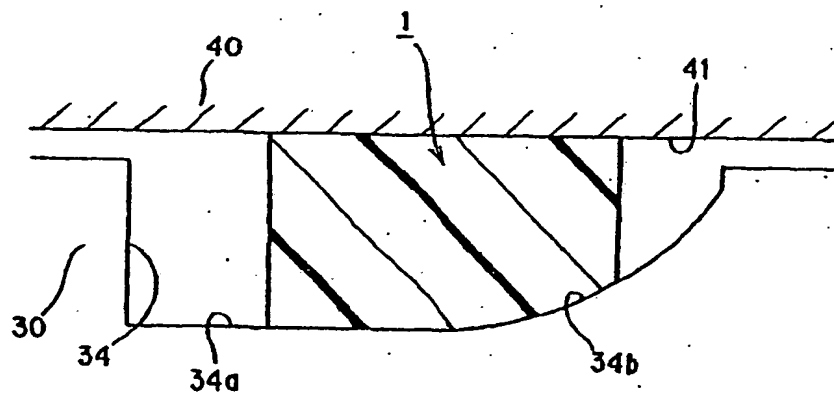


FIG. 10

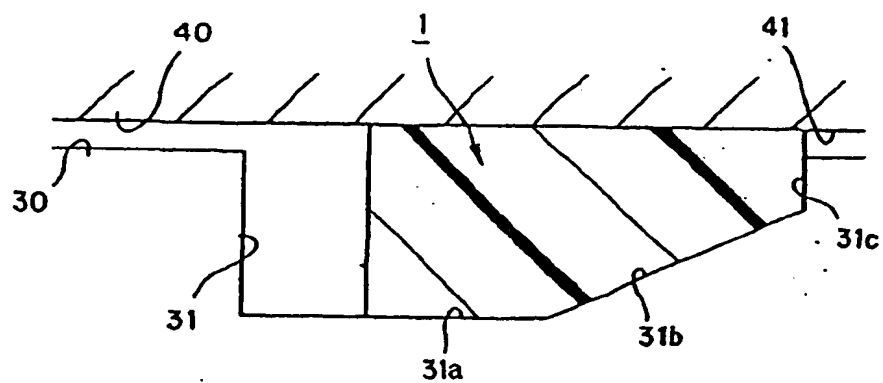


FIG.11

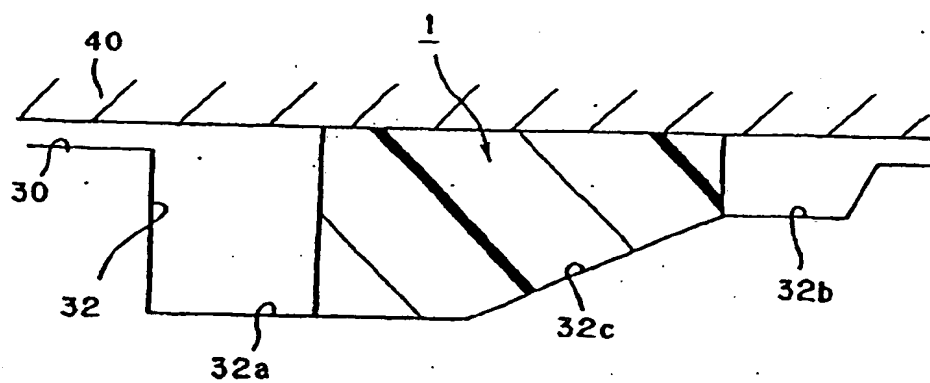


FIG.12

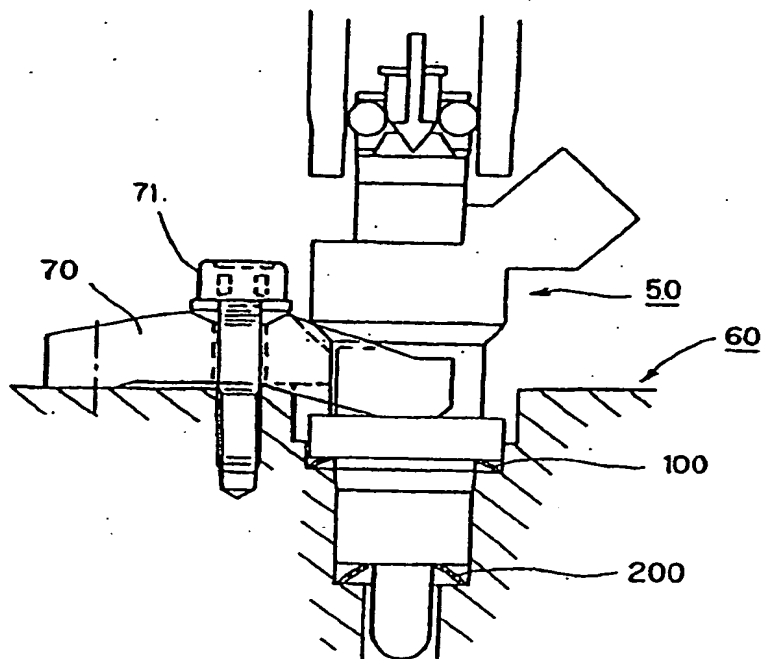


FIG.13

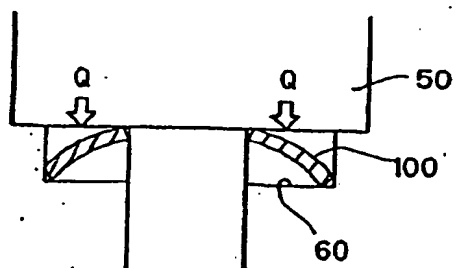


FIG.14



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08380

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> F02M61/16, F16J15/10, F02F11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> F02M61/16, F16J15/10, F02F11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-54647 U1 (YANMAR DIESEL ENGINE CO., LTD.), 30 March, 1982 (30.03.1982) (Family: none)	1, 2, 6-9 3-5
Y		
X	JP 1-176747 U1 (Honda Motor Co., Ltd.), 18 December, 1989 (18.12.1989) (Family: none)	1, 2, 8 3-7, 9
Y		
Y	JP 60-178697 U1 (Kubota Ltd.), 27 November, 1985 (27.11.1985) (Family: none)	3
Y		
Y	JP 8-42700 A (Aisan Industry Co., Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.1996) (Family: none)	4, 5
Y		
Y	JP 5-240356 A (Honda Motor Co., Ltd.), 17 September, 1993 (17.09.1993) (Family: none)	4, 8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 December, 2001 (12.12.01)Date of mailing of the international search report  
15 January, 2002 (15.01.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2003-321520

(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl.

C08F212/14  
C08F220/10  
// G03F 7/039

(21)Application number : 2002-126419

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 26.04.2002

(72)Inventor : MURAKAMI YOHEI  
YOSHIDA MASATOSHI  
KONOSU OSAMU  
GOTO SHINICHI  
ARAKAWA MOTOHIRO  
UKAMURA TADAYOSHI**(54) COPOLYMER HAVING ALCOHOLIC HYDROXY GROUP, AROMATIC RING AND LEAVING GROUP BY PROTON****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a copolymer exhibiting a high-level characteristics such as change in solubility in an alkaline aqueous solution before and after treatment with a free proton, adhesiveness to a substrate, developability, chemical resistance and etching resistance, suitably applicable to various applications and having a leaving group by a proton.

**SOLUTION:** The copolymer has a hydroxy group bonded to the main chain through one carbon atom, an aromatic ring and the leaving group by the proton. The copolymer having the leaving group by the proton has  $20 \times 10^{-10}$ – $1,500 \times 10^{-10}$  m/s alkali dissolving rate before the leaving group is released by the proton.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 22.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321520

(P 2 0 0 3 - 3 2 1 5 2 0 A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード (参考)
C08F212/14		C08F212/14	2H025
220/10		220/10	4J100
// G03F 7/039	601	G03F 7/039	601

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁)

(21) 出願番号	特願2002-126419 (P 2002-126419)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年4月26日 (2002. 4. 26)	(72) 発明者	村上 洋平 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	吉田 雅年 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アルコール性水酸基と芳香族環とプロトンによる脱離性基を有する共重合体

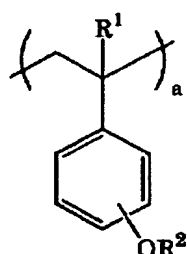
(57) 【要約】

【課題】 遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができるプロトンによる脱離性基を有する共重合体を提供する。

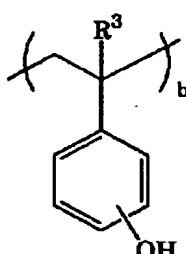
【解決手段】 1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有する共重合体であって、該プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が  $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.500 \times 10^{-10}$  m/秒であるプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

## 【特許請求の範囲】

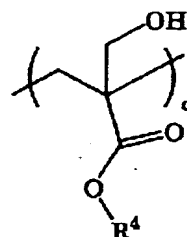
【請求項1】 1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性を有する共重合体であって、該プロトンによる脱離性を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $2.0 \times 10$



(A)



(B)



(C)

(1)

〔式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 $R^1$  は、プロトンによる脱離性基を表す。 $R^4$  は、置換又は無置換アルキル基を表す。 $a$ 、 $b$  及び  $c$  は、それぞれ共重合体中の繰り返し単位 (A)、(B) 及び (C) のモル分率を表す。〕で表される繰り返し単位のうち、繰り返し単位 (B) 及び繰り返し単位 (C) を必須とし、更に繰り返し単位 (A) を有していてもよい構造をもつものであることを特徴とする請求項1記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

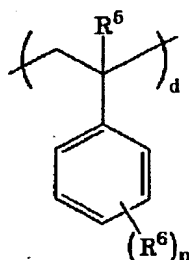
【請求項3】 前記繰り返し単位のモル分率における  $c$  は、5～50モル％であり、 $a+b$  は、50～95モル％であることを特徴とする請求項2記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

【請求項4】 前記繰り返し単位のモル分率における  $a$  及び  $b$  は、 $0.2 \leq b/(a+b) \leq 0.95$  を満たすことを特徴とする請求項2又は3記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

【請求項5】 前記  $R^4$  は、プロトンによる脱離性基であることを特徴とする請求項2、3又は4記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

【請求項6】 更に、下記一般式 (2) ；

【化2】



(2)

(D)

〔式中、 $R^4$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $R^6$  は、

$10^{-10} \sim 1500 \times 10^{-10}$  m/秒であることを特徴とするプロトンによる脱離性基を有する共重合体。

【請求項2】 前記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、下記一般式 (1) ；

【化1】

プロトンによって脱離が生じない置換基を表す。 $n$  は、0～5の整数を表す。 $d$  は、共重合体中の繰り返し単位 (D) のモル分率を表す。〕で表される繰り返し単位 (D) を必須とすることを特徴とする請求項2、3、4又は5記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

【請求項7】 前記繰り返し単位のモル分率における  $c$  は、5～45モル％であり、 $a+b$  は、50～90モル％であり、 $d$  は、5～30モル％であることを特徴とする請求項6記載のプロトンによる脱離性を有する共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プロトンによる脱離性を有する共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】 プロトンによる脱離性を有する共重合体は、遊離プロトンの作用により脱離して水素原子に交換することができる基を有し、このような基が水素原子に交換されると、アルカリ水溶液への溶解性等の特性が変化するという性質を有する。このような共重合体をプロトン供与体となる酸触媒と共存させて、光、プラズマ、放射線等を照射したり加熱したりすることにより酸触媒から遊離プロトンを発生させると、照射及び加熱の前後でアルカリ水溶液への溶解性等の特性が大きく変化する。このような特性を生かすことにより、例えば、フトリソグラフィー用材料や酸触媒の作用により発生するオレフィンの体積膨張を利用した低吸収化材料等の化学工業における様々な用途に応用することができることになる。

【0003】 このようなプロトンによる脱離性を有する共重合体においては、各種基板との密着性、遊離プロトンによる処理前のアルカリ水溶液に対する溶解抑制性と処理後のアルカリ水溶液への溶解性とのバランスに優

れることにより、例えば、フォトリソグラフィ用材料として用いる場合に現像液溶解部と非溶解部とのコントラスト等の現像性を十分に高めることができるようなものが望まれている。例えば、基板密着性や現像性については、重合体中にヒドロキシル基を導入することにより改善できることが知られている。この点について特開2000-275843号公報には、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを重合した共重合体を含む化学増幅型ポジレジスト組成物に関し、共重合体にヒドロキシル基を導入することにより、基板との密着性を確保し、また、レジストの解像度やドライエッチング耐性が向上することが開示されている。しかしながら、ヒドロキシル基は共重合体の側鎖に導入されており主鎖からかなり離れていることから、共重合体の性質を大きく変えて基板密着性や現像性等をより向上するための工夫の余地があった。

【0004】特開2000-206694号公報には、主鎖にメチロール基を有する感光性樹脂に関し、 $\alpha$ -(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルを有する重合体を含むことによりアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物が開示されている。しかしながら、この感光性樹脂は、共重合体中にベンゼン環をもたないことから、例えば、レジスト樹脂として用いた場合、耐薬品性や耐エッチング性に劣ることになり、このような点において工夫の余地があった。

【0005】特開2000-131847号公報には、ヒドロキシメチルアクリレートを共重合することによって得られるレジスト組成物に関し、ヒドロキシメチル基と $t$ -ブチル基を含む脱離する基とを有する単量体を必須として重合することにより得られる共重合体が、感度やレジストパターン形状に優れ、基板密着性、耐ドライエッチング性を有することが開示されている。なお、他の共重合できる成分としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、4- $t$ -ブトキシスチレン等が挙げられている。しかしながら、このようなレジスト組成物はArFレジスト用に好適で優れたものであるが、耐薬品性や耐エッチング性に優れたベンゼン環に代表される芳香族環を共重合体中に導入すると、ベンゼン環がArFエキシマレーザー（波長193nm）を吸収してしまう、すなわち不透明となり、膜の表面部分しか感光させることができなくなることから、共重合成分における芳香族環を有する単量体やその割合について設定することにより、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性のすべての特性においてより優れたものとする工夫の余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記に鑑み、遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用

途に好適に適用することができるプロトンによる脱離性基を有する共重合体を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、プロトンによる脱離性基を有する共重合体について種々検討した結果、例えば、共重合体を感光性レジスト樹脂等の用途で用いる場合、被膜を形成してアルカリ水溶液で現像するには共重合体の水へのなじみが重要であることに着目し、それには共重合体へのヒドロキシル基の導入が有効であり、それも側鎖ではなく主鎖の近くに導入することで共重合体の性質を大きく変えることが可能であることを見いだした。主鎖の近くにヒドロキシル基を導入して共重合体の性質を大きく変えるには、1個の炭素原子を介してヒドロキシル基と主鎖とを結合させることでヒドロキシル基を共重合体に導入することが効果的であり、これにより水系現像液等の極性の強い現像液に対する共重合体のなじみがよくなり、微細な凹凸等の現像時に現像液が凹部にまでよく浸透して解像度が向上することになり、また、ヒドロキシル基の極性に由来して基板密着性も向上することを見いだした。なお、ポリビニルアルコールのように、ヒドロキシル基が主鎖に直接結合したものとすると、主鎖の回転自由度が低下し、かつポリマー分子間の相互作用が強くなりすぎてフレキシビリティ（柔軟性）が低下したり、ビニルアルコールモノマーが極めて不安定であることから、共重合体の製法上ビニルエステルモノマーの共重合体を加水分解する操作が必要となり共重合体製造のための操作が煩雑となる。

【0008】また共重合体の主鎖の近くにヒドロキシル基を導入することに加え、芳香族環、特にスチレンを用いてベンゼン環を導入すると、例えば、レジスト材料の用途で用いる場合、耐薬品性、耐エッチング性等に優れることになるが、その反面疎水性が強くなり現像液のなじみが悪くなるという欠点を有することに着目し、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.500 \times 10^{-10}$  m/秒であるものとする、疎水性が強くなることによる欠点を解消しつつ、耐薬品性、耐エッチング性等に優れることになり、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性がいずれも高いレベルで発揮されて上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

【0009】すなわち本発明は、1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有する共重合体であって、上記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.500 \times 10^{-10}$  m/秒であるプロトンによる脱離性基を有する共重合体である。このように本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、アルコール性水酸基と芳香族環とプロトンによ

る脱離性基を有する共重合体である。以下に、本発明を詳述する。

【0010】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、1個の炭素原子を介して主鎖に結合しているヒドロキシル基と、芳香族環とを有し、かつプロトンによる脱離性基を有するものである。主鎖とは、繰り返し単位（単量体単位）どうしが結合して形成されている鎖の部分の意味する。ヒドロキシル基と主鎖とを結合している炭素原子は、置換基を有していてもいなくてもよく、また、置換基についても特に限定されるものではなく、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族環等のいずれでもよい。また、芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等が好適であり、中でもベンゼン環が好ましい。芳香族環は、置換基を有していてもいなくてもよく、また、置換基についても特に限定されるものではなく、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基、脂環式アルキル基、芳香族環等のいずれでもよい。

【0011】上記プロトンによる脱離性基とは、遊離プロトンによる作用により脱離して水素原子に交換される基を意味する。このときの条件としては特に限定されるものではない。なお、遊離プロトンを共重合体に与えるには、プロトン供与体となる酸触媒を共重合体と共存させて、光、プラズマ、放射線等を照射したり加熱したりすることにより酸触媒から遊離プロトンを発生させることにより行うことができる。このような酸触媒としては、オニウム塩、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸；塩酸、硫酸、硝酸等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0012】本発明においては、上記プロトンによる脱離性基を有する共重合体は、プロトンによる脱離性基が脱離する前のアルカリ溶解速度が $2.0 \times 10^{-10} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ である。 $2.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 未満

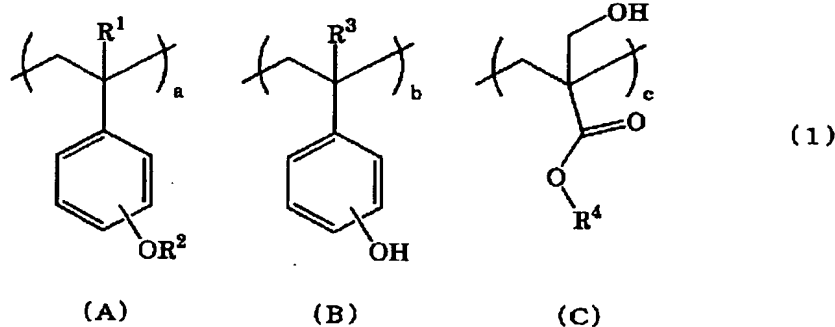
であると、現像する場合に現像液に対する共重合体のなじみが充分ではなくなり、 $1.5 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ を超えると、プロトンによる脱離性基の脱離前後での溶解速度差が小さくなり、露光部と未露光部のコントラストが充分ではなくなる。好ましくは、 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以上であり、また、 $1.2 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以下である。更に好ましくは、 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以上であり、また、 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以下である。特に好ましくは、 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以上であり、また、 $8.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以下である。最も好ましくは、 $3.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以上であり、また、 $6.0 \times 10^{-10} \text{ m/秒}$ 以下である。

【0013】上記アルカリ溶解速度は、共重合体の膜を基板上に形成し、それをアルカリ溶液に浸漬したときの1秒あたりの溶解膜厚（m/秒）により示される。測定方法としては、共重合体を乾燥膜厚が $1 \mu\text{m}$ の厚みになるようにテトラメチルジシラザンで疎水化処理したシリコン基板にスピンコート法により塗布し、その基板を $130^\circ\text{C}$ のホットプレートで加熱して溶媒を揮発させ、その基板を $23^\circ\text{C}$ でアルカリ溶液に所定時間（例えば、120秒程度）浸漬し、浸漬前後の膜厚を「DEKTAK I I A 表面あらさ測定システム」（商品名、日本真空技術社製）を用いて測定する方法が好適である。膜厚の測定は膜の一部をシリコン基板に達するまで削り、段差の高さを測定する。溶解速度は、浸漬前の膜厚から浸漬後の膜厚を減じ、浸漬時間で除算することによって求める。120秒以内に膜がすべて溶解するならば、浸漬前の膜厚を溶解に要した時間で除算して求める。アルカリ溶液としては、4.5質量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いる。

【0014】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位のうち、繰り返し単位（B）及び繰り返し単位（C）を必須とし、更に繰り返し単位（A）を有していてもよい構造をもつものであることが好ましい。

【0015】

【化3】



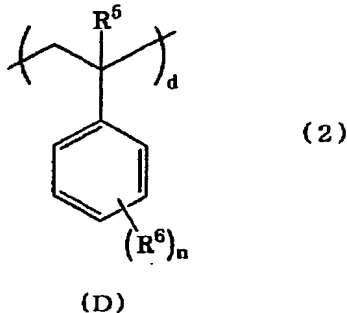
【0016】式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 $R^2$  は、プロトンによる脱離性基を表す。 $R^4$  は、置換又は無置換アルキ

ル基を表す。 $a$ 、 $b$  及び  $c$  は、それぞれ共重合体中の繰り返し単位（A）、（B）及び（C）のモル分率を表す。

【0017】また本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、更に、下記一般式(2)で表される繰り返し単位(D)を必須とすることが好ましい。

【0018】

【化4】



【0019】式中、R'は、水素原子又はメチル基を表す。R'は、プロトンによって脱離が生じない置換基を表す。nは、0～5の整数を表す。dは、共重合体中の繰り返し単位(D)のモル分率を表す。

【0020】このような共重合体では、(1)繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)の2種を必須とする形態、(2)繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)の3種を必須とする形態、

(3)繰り返し単位(B)、繰り返し単位(C)及び繰り返し単位(D)の3種を必須とする形態、並びに、

(4)繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)、繰り返し単位(C)及び繰り返し単位(D)の4種を必須とする形態が挙げられる。これらの繰り返し単位はそれぞれ同一でもよく異なってもよい。また、上述した4つの形態のうち(4)の形態が、遊離プロトンによる処理前後でのアルカリ水溶液への溶解性の変化が大きく、かつ、各種基板との密着性や現像性をより高められ、更には耐薬品性や耐エッチング性を発揮できるので好ましい形態である。また、これらの繰り返し単位の付加形態としては、ランダム状、ブロック状、交互状等が挙げられるが、ランダム状が好ましい。

【0021】本発明の共重合体において、各種基板との密着性は、主に繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)により発現することになる。また、遊離プロトン

による処理前の溶解抑制性は、繰り返し単位(A)及び繰り返し単位(C)により発現することになるが、この特性については、(C)がプロトンによる脱離性基を有しない場合には(A)の寄与度が大きい。更に、処理後のアルカリ水溶液への溶解性は、繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)により発現することになるが、例えば、繰り返し単位(B)と繰り返し単位(C)とを比べると、R'がプロトンによる脱離性基である場合には、繰り返し単位(C)の寄与度が大きいと考えられる。また更に、耐薬品性及び耐エッチング性は、繰り返し単位(A)、繰り返し単位(B)及

び繰り返し単位(D)により発現することになるが、この特性については、フェノールのように酸性ではなく、プロトンによる反応性置換基も持たない芳香族環を有する、主に繰り返し単位(D)の寄与度が大きいと考えられる。本発明では、これらの繰り返し単位の作用が相乗的に発揮されると共に、共重合体の上記各特性のすべてが向上されることになり、繰り返し単位(B)及び繰り返し単位(C)を必須とすることにより初めて遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の変化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、これらに加えて繰り返し単位(A)及び/又は繰り返し単位(D)を必須とすることで、上記各特性がより高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができることになる。

【0022】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体では、一般式(1)において、繰り返し単位のモル分率におけるa、b及びcとしては、cが5～50モル%、a+b、すなわちaとbとの合計が50～95モル%であることが好ましい。これにより、本発明の作用効果が充分に発揮されることになる。より好ましくは、cが5～20モル%、a+bが80～95モル%である。なお、上記の各繰り返し単位のモル分率においては、共重合体を構成する繰り返し単位中、a、b及びcの合計を100モル%とする。

【0023】また、本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体が、更に繰り返し単位(D)を必須とする場合に、一般式(1)及び一般式(2)において、繰り返し単位のモル分率におけるa、b、c及びdとしては、cが5～45モル%、a+b、すなわちaとbとの合計が50～90モル%、dが5～30モル%であることが好ましい。これにより、本発明の作用効果がより充分に発揮されることになる。より好ましくは、cが5～20モル%、a+bが50～90モル%、dが5～30モル%である。なお、上記の各繰り返し単位のモル分率においては、共重合体を構成する繰り返し単位中、a、b、c及びdの合計を100モル%とする。

【0024】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体では、繰り返し単位(A)を有する場合、a及びbが、 $0.2 \leq b / (a + b) \leq 0.95$ を満たすことが好ましい。すなわち、繰り返し単位のモル分率におけるaとbとの合計を100モル%としたとき、bが20～95モル%であることが好ましい。20モル%未満であると、基板密着性や現像性が充分に得られなくなるおそれがあり、95モル%を超えると、遊離プロトンによる処理前の溶解抑制性が不十分となり、現像性が低下するおそれがある。より好ましくは、bが50モル%以上であり、また、90モル%以下である。

【0025】上記一般式(1)におけるR'であるプロトンによる脱離性基としては、t-ブチル基、イソプロピル基等の分枝状アルキル基；シクロブチル基、シクロ

ペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の脂環式骨格が一般式 $C_nH_{2n}$ 。(nは、3以上の整数)で表されるシクロアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が直鎖又は分枝状のアルキル基で置換された基；シクロアルキル基に橋かけ炭化水素が導入されたスピロヘプタン、スピロオクタン等のスピロ環を有する化合物から形成される基；テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、3-オキソシクロヘキシル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、 $\alpha$ -ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基等のヘテロ原子を有する官能基；イソボルニル基、アダマンチル基、1-メチルアダマンチル基、1-エチルアダマンチル基や、ノルボルニル環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ツジャン、サビネン、ツジョン、カラン、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、カンフェン、トリシクレン等の化合物から形成されるテルペン環を有する置換基；コレステリック環、胆汁酸、ジギタロイド類、ステロイドサポニン類等のステロイド骨格や、多環状化合物から形成される基等が好適である。これらは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基等で置換されていてもよい。

【0026】上記一般式(1)における $R^1$ としては、上記に例示したプロトンによる脱離性基の中でも、 $\alpha$ -ブチル基、 $\alpha$ -ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、又はトリメチルシリル基が好ましい。これにより、本発明の作用効果をより充分に発揮することが可能となる。また本発明の共重合体にあっては、遊離プロトンによる脱離性やアルカリ水溶解速度等の物性を損なわない範囲で、共重合体の骨格となる炭化水素の水素原子は、その他の基で置換されていてもよい。また、共重合体に導入される芳香環においても同様で水素原子以外の置換基で置換されていてもよい。

【0027】上記水素原子以外の置換基としては、アルキル基(エチル基、 $\alpha$ -ブチル基等)等の有機基；アルコキシル基；カルボキシル基；ヒドロキシル基；アミノ基；スルホン基及びハロゲン元素等が好適である。また、その他の置換基は、カルボン酸塩やアンモニウム塩、4級アンモニウム塩、金属塩等の構造になっていてもよい。

【0028】上記一般式(1)における $R^1$ である置換又は無置換アルキル基としては、 $\alpha$ -ブチル基、イソプロピル基等の分枝状アルキル基；シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等

の脂環式骨格が一般式 $C_nH_{2n}$ 。(nは、3以上の整数)で表されるシクロアルキル基；1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基等のシクロアルキル基の水素原子の1つ又は2つ以上が直鎖又は分枝状のアルキル基で置換された基等が好適である。これらは、ヒドロキシル基、カルボキシル基、炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシアルキル基等で置換されていてもよい。

【0029】上記一般式(1)における $R^1$ としては、上記に例示した置換又は無置換アルキル基の中でも、プロトンによる脱離性基であることが好ましく、特に酸素原子に結合する炭素原子が3級炭素原子である基、すなわち一般式(1)において $R^1$ は、 $\alpha$ -ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルアダマンチル基又は1-エチルアダマンチル基であることが好ましい。

【0030】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、重量平均分子量(Mw)が2000以上であることが好ましく、また、5000以下であることが好ましい。2000未満であると耐熱性が劣る場合があり、5000を超えると遊離プロトンによる処理前後でのアルカリ水溶液への溶解性の変化の差が充分ではなく、本発明の作用効果を充分に発揮することができない場合がある。より好ましくは、2500以上であり、また、2500以下である。更に好ましくは、3000以上であり、また、1500以下である。なお、本明細書中、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算での重量平均分子量を意味する。

【0031】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体を製造する方法としては、繰返し単位(A)及び繰返し単位(C)を必須とする、又は、これに加えて繰返し単位(D)を必須とする共重合体を製造する工程を行った後、繰返し単位(A)が有する $R^1$ で表される基を一部又は全部脱離させて水素原子と交換することにより繰返し単位(B)を形成する工程を行う方法等が好適である。このような製造方法により、上述した本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体のうち、(1)繰返し単位(B)及び繰返し単位(C)の2種を必須とする形態、(2)繰返し単位(A)、繰返し単位(B)及び繰返し単位(C)の3種を必須とする形態、(3)繰返し単位(B)、繰返し単位(C)及び繰返し単位(D)の3種を必須とする形態、並びに、(4)繰返し単位(A)、繰返し単位(B)、繰返し単位(C)及び繰返し単位(D)の4種を必須とする形態を効率よく製造することができることになる。また、繰返し単位(B)を形成する単量体及び繰返し単位(C)を形成する単量体

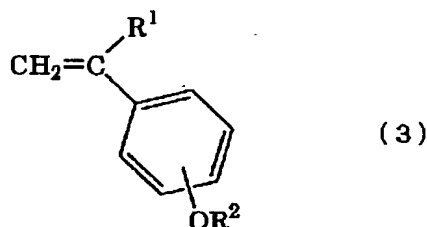


を、又は、これに加えて繰り返し単位(A)を形成する単量体や繰り返し単位(D)を形成する単量体を所定量となるように含んだ単量体成分を用いて重合することによって本発明の共重合体を得ることもできる。

【0032】上記繰り返し単位(A)を形成する単量体としては、下記一般式(3)；

【0033】

【化5】



【0034】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、上記と同じ。)で表される化合物等が好適である。このような化合物としては、ヒドロキシスチレン類にオレフィン類が付加した構造を有する化合物が好適に用いられる。

【0035】上記ヒドロキシスチレン類としては、2-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン等が好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。また、これらは、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等で置換されたものであってもよい。これらの中でも、4-ヒドロキシスチレンを用いることが好ましい。

【0036】上記オレフィン類としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、ブタジエン等の炭素数4~20の鎖状オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン等のシクロオレフィン類；ノルボルニレン、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2-エン、ビシクロ[2.2.1]ヘプター-2,5-ジエン、5-ノルボルネン-2-メタノール、ビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン、ビシクロ[2.2.2]オクト-2,5-ジエン、ビシクロノナジエン、ジシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエンダイマー、ビシクロペンタジエンアセテート、アダマンタン、2-メチレンアダマンタン等の多環式シクロオレフィン類；カンフェン、ターピネオール、ターピネン-4-オール、α-ターピネン、γ-ターピネン等のオレフィンテルペン類；アリルアルコール、クロチルアルコール、アリルカルビノール等のオレフィンアルコール類；アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等のオレフィンアルデヒド類；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、コハク酸等のオレフィンカルボン酸；アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、α-ヒドロキシメチルアクリル酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステル類；メチルビニルケトン、エチリデンアセトン、メシチルオキシド等のオレフィンケトン類；メチルビニルエーテル、エチルビ

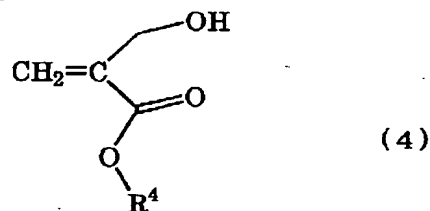
ニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらは、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ハロゲン原子等で置換されたものであってもよい。このようなオレフィン類の好ましい形態としては、イソブチレンを含むようにすることが好ましい。

10 【0037】特に繰り返し単位(A)を形成する単量体としては、一部又は全部脱離して繰り返し単位(B)に変換することが容易である、4-*t*-ブトキシスチレン、3-*t*-ブトキシスチレン、2-*t*-ブトキシスチレンが好ましく、4-*t*-ブトキシスチレンがより好ましい。

【0038】上記繰り返し単位(C)を形成する単量体としては、下記一般式(4)；

【0039】

【化6】



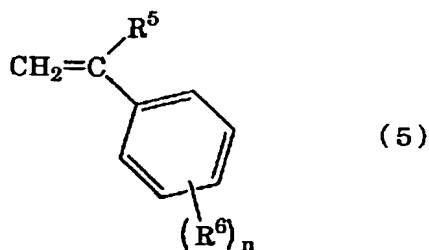
【0040】(式中、R<sup>4</sup>は、上記と同じ。)で表される化合物等が好適である。このような化合物としては、メチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、エチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*t*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、イソプロピル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*n*-プロピル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、*n*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルシクロヘキシル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルシクロヘキシル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルシクロペンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルシクロペンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-メチルアダマンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート、1-エチルアダマンチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート等が好適であるが、特にR<sup>4</sup>がプロトンによる脱離性基であるものが好ましく、酸素原子に結合している炭素原子が3級炭素原子であるとより好ましく、*t*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレートが更に好ましい。

【0041】上記繰り返し単位(D)を形成する単量体としては、下記一般式(5)；

【0042】

【化7】

13



【0043】(式中、 $R^1$ は、上記と同じ。)で表される化合物、すなわちスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン等が用いられる。

【0044】上記共重合体の製造方法においては、

(1)の形態や(2)の形態の共重合体を製造する場合には、繰返し単位(A)を形成する単量体及び繰返し単位(C)を形成する単量体を必須として含む単量体成分におけるこれらの必須の単量体の使用量を、cが5~50モル%、a+bが50~95モル%の範囲内となるように設定することが好ましく、(3)の形態や

(4)の形態の共重合体を製造する場合には、繰返し単位(A)を形成する単量体、繰返し単位(C)を形成する単量体及び繰返し単位(D)を形成する単量体を必須として含む単量体成分におけるこれらの必須の単量体の使用量を、cが5~45モル%、a+bが50~90モル%、dが5~30モル%の範囲内となるように設定することが好ましい。

【0045】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体においては、本発明の作用効果を奏することになる限り、必須の繰返し単位を形成する単量体以外の単量体を1種又は2種以上用いてもよい。このような単量体としては、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート等のアクリル酸とそのエステル類；メタクリル酸、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等のメタクリル酸とそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有モノマー；エチレン、プロピレン等のオレフィン類；フマル酸；フマル酸エステル類；無水マレイン酸；無水マレイン酸類等が好適である。

【0046】本発明の共重合体を製造する工程における共重合方法としては、重合開始剤を用いる重合方法；イオン化放射線、電子線等の放射線や紫外線を照射する重合方法；加熱による重合方法等の従来公知の種々の方法を用いることができる。また、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等のいずれの重合方法でもよいが、特に重合開始剤を用いる溶液重合が好ましい。

【0047】上記共重合方法において、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等の過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメ

14

チルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が好適であり、1種又は2種以上を用いることができる。中でも、シアノ基を有さない重合開始剤であるジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を使用することが好ましい。また、共重合の条件としては、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0048】上記製造方法においては、繰返し単位(A)が有する $R^1$ で表される基を一部又は全部脱離させて水素原子と交換することにより繰返し単位(B)を形成する工程を行うことになるが、このような工程では、例えば、繰返し単位(A)及び繰返し単位(C)を必須として有する共重合体を溶剤に溶解させ、酸触媒を用いて繰返し単位(A)が有する $R^1$ で表される基を一部又は全部脱離する方法等が好適に適用される。この際に、生成する共重合体における繰返し単位(B)のモル分率が上述した範囲内となるように、反応条件等を適宜設定することが好ましい。この場合に用いられる酸触媒としては、上述したものと同様のもの等が好適である。また、反応速度を抑制しやすい速度にするために、温度を30~70℃で行うことが好ましい。より好ましくは、40~60℃で行う。更に好ましくは、酸触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を用いる。

【0049】本発明の共重合体や本発明における製造方法により製造される共重合体中に、上述したような必須の構造が存在することを確認する手段としては、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 等が好適に適用される。

【0050】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、遊離プロトンが共存すると遊離プロトンによる作用を受け、作用前と比してアルカリ水溶液等への溶解性が著しく高まる性質を持ち、かつ、基板への密着性が良好であり、現像性、耐薬品性、耐エッチング性に優れるため、フォトリソグラフィ用材料や酸触媒の作用により発生するオレフィンの体積膨張を利用した低収縮化材料等の化学工業における様々な用途に好適に適用することができる共重合体として有用である。

【0051】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0052】実施例1(共重合体A)

#### 重合反応

攪拌装置、窒素導入管、温度計、冷却管を備えた2000mlのフラスコに酢酸エチル553部を仕込み、窒素置換しながら80℃まで昇温した。ここに、予め用意しておいたp-*t*-ブトキシスチレン(PBS)699g、*t*-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレート(*t*-BHMA)111gからなる単量体混合物の15質量%をフラスコに投入した。続いて、ジメチル2,

2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(和光純薬工業社製、商品名「V-601」)116g、酢酸エチル194gからなる開始剤溶液の15質量%をフラスコに投入して重合を開始した。重合開始10分後、単量体混合物及び開始剤溶液の滴下を開始し、単量体混合物は5時間50分かけて、開始剤溶液は6時間20分かけて、それぞれ滴下を終了した。その後90分間熟成を行った。重合中は内部温度を $80 \pm 1^\circ\text{C}$ に保った。このようにして得られた共重合体を東ソー社製、HLC-8120GPCを用いて分子量の測定を行った結果、重量平均分子量5700、分子量分布( $M_w/M_n$ )1.68であった。残存モノマーの測定から、PBSの重合率は90モル%、*t*-BHMAの重合率は95モル%であった。よって、得られた共重合体の構造はPBS単位84モル%、*t*-BHMA単位16モル%と算出された。

#### 【0053】選択的脱離反応

重合反応で得られた共重合体をメタノールで沈殿精製した後、この共重合体100部をジオキサン200部、アセトン150部の混合溶剤に溶解し、重合反応と同様の反応器を用いて $45^\circ\text{C}$ まで昇温した。そこに、酸触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸0.04部を加えて選択的脱離反応を開始した。酸触媒添加10分後、冷却管を通過したイソブテンが確認された。反応中、反応液をサンプリングして30倍以上のイオン交換水中に投入して沈殿させ、ポリマーをプフナー漏斗でろ別し、イオン交換水でよくすすいだ。取り出したポリマーを真空乾燥機で乾燥させた後に、重ジメチルスルホキシドに溶解させNMR測定し、芳香族プロトンと*t*-ブチル基のプロトンの比から、脱離反応の進行度をモニターした。PBS単位30モル%、*p*-ヒドロキシスチレン(PHS)単位54モル%、*t*-BHMA単位16モル%からなる構造まで脱離が進行した時に、氷水で急冷して反応を停止し、その後反応溶液を4500部のイオン交換水に投入して、沈殿精製を行った。沈殿を濾過、乾燥させて、粉末状の共重合体(A)を得た。GPCによる分子量測定結果は、重量平均分子量4900、分子量分布( $M_w/M_n$ )1.59であった。また、酸価の測定及びNMRチャートから、この反応条件では、*t*-BHMA単位の*t*-ブチル基は脱離していなかった。

#### 【0054】物性確認

得られた共重合体のフォトリソグラフィー物性を確認するため、ジオキサン50gに共重合体(A)20gを溶解し、トリフルオロメタンスルホン酸0.2部を添加して、 $100^\circ\text{C}$ で1時間反応させた。反応前後の共重合体(A)をスピンコートで乾燥膜厚が $1\mu\text{m}$ の厚みになるように、テトラメチルジシラザンで疎水化処理したシリコン基板にコートし、 $23^\circ\text{C}$ にてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの4.5%水溶液に浸漬した際の溶解膜厚を日本真空技術社製、DEKTAK II A 表面あらさ測定システムにて測定することにより、アル

カリ水溶解速度( $\text{m}/\text{秒}$ )を測定した。膜厚の測定は膜の一部をシリコン基板に達するまで削り、段差の高さを測定した。溶解速度は、浸漬前の膜厚から浸漬後の膜厚を減じ、浸漬時間で除算することによって求めた。120秒以内に膜がすべて溶解するならば、浸漬前の膜厚を溶解に要した時間で除算して求めた。

【0055】共重合体(A)は、反応前の溶解速度が $300 \times 10^{-10} \text{m}/\text{秒}$ であり、反応後の溶解速度が $3000 \times 10^{-10} \text{m}/\text{秒}$ 以上と大きな溶解速度差となり、酸触媒反応前後でのアルカリ水溶解速度が大きく変化するうえ、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬した際に膜のはがれやクラックが生じず、シリコン基板に対する密着性も良好であり、フォトリソグラフィー用の重合体として好ましいことが分かった。結果を表1に示す。

#### 【0056】実施例2(共重合体B)

選択的脱離反応を、PBS単位33モル%、PHS単位51モル%、*t*-BHMA単位16モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(B)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

#### 【0057】実施例3(共重合体C)

単量体混合物として、PBS614g、*t*-BHMA118g、スチレン78gからなるものを用い、選択的脱離反応を、PBS単位21モル%、PHS単位49モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(C)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

#### 【0058】実施例4(共重合体D)

選択的脱離反応を、PBS単位26モル%、PHS単位44モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例3と同様の操作を行い共重合体(D)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

#### 【0059】実施例5(共重合体E)

選択的脱離反応を、PBS単位18モル%、PHS単位52モル%、スチレン単位15モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例3と同様の操作を行い共重合体(E)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

#### 【0060】実施例6(共重合体F)

単量体混合物として、PBS583g、*t*-BHMA121g、スチレン106gからなるものを用い、選択的脱離反応を、PBS単位17モル%、PHS単位48モル%、スチレン単位20モル%、*t*-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い共重合体(F)を得て、物性確認を行った。結果を表1に示す。

#### 【0061】比較例1(共重合体G)

選択的脱離反応を、PBS単位9モル%、PHS単位56モル%、スチレン単位20モル%、t-BHMA単位15モル%になった時点で反応を停止したこと以外は、実施例6と同様の操作を行い共重合体(G)を得て、物

性確認を行った。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

共重合体の名称		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
共重合体 (A)		共重合体 (B)	共重合体 (C)	共重合体 (D)	共重合体 (E)	共重合体 (F)	共重合体 (G)	共重合体 (G)
重合モノマー組成 (g)	PBS	699	699	614	614	614	583	583
	t-BHMA	111	111	118	118	118	121	121
	スチレン	—	—	78	78	78	106	106
開始剤 V-601 (g)		116	116	116	116	116	116	116
重合体の構造単位 (モル%)	(A)	30	33	21	26	18	17	9
	(B)	54	51	49	44	52	48	56
	(C)	16	16	15	15	15	20	20
	(D)	—	—	15	15	15	16	15
分子量 Mw		4900	5200	4900	5100	4800	6100	5000
Mw/Mn		1.58	1.56	1.64	1.60	1.61	1.70	1.72
アルカリ溶解速度 ( $\times 10^{-10}$ m/秒)		300	70	260	30	510	280	1800
酸触媒反応後のアルカリ溶解速度 ( $\times 10^{-10}$ m/秒)		3000以上	3000以上	3000以上	3000以上	3000以上	2700	2700
フットリソグラフィ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×

【0063】表1について、以下に説明する。重合モノマー組成において、PBSとは、p-t-ブトキシスチレンであり、t-BHMAとは、t-ブチル2-(ヒドロキシメチル)アクリレートである。重合体の構造単位において、(A)は、PBSにより形成される構造単位であり、(B)は、PBSにおける選択的脱離反応により形成される構造単位であり、(C)は、t-BHMAにより形成される構造単位であり、(D)は、スチレン

により形成される構造単位である。

【0064】

【発明の効果】本発明のプロトンによる脱離性基を有する共重合体は、上述のような構成よりなるので、遊離プロトンによる処理前後のアルカリ水溶液への溶解性の变化等の特性、基板密着性、現像性、耐薬品性及び耐エッチング性が高いレベルで発揮され、様々な用途に好適に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 鴻巣 修  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(72)発明者 後藤 伸一  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
(72)発明者 荒川 元博  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内

(72)発明者 宇賀村 忠慶  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内  
Fターム(参考) 2H025 AA04 AA06 AA07 AA08 AA09  
AA14 AB16 AB20 AC01 AC03  
AD03 BE00 BG00  
4J100 AB07P AB07Q AL29R BA03Q  
BA04P BA76P BC02P BC03P  
BC03R BC04P BC04R BC07P  
BC09R BC43P BC43Q BC52P  
BC53P CA05 CA31 DA39  
HA08 JA38